

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158039

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 3 C 25/02		C 0 3 C 25/02
C 0 9 D 7/00		C 0 9 D 7/00
G 0 2 B 6/44	3 0 1	G 0 2 B 6/44
		B
		3 0 1 A
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 26 頁)		
(21) 出願番号	特願平8-313298	(71) 出願人
(22) 出願日	平成 8 年(1996) 11月25日	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号 (72) 発明者 鳥羽 泰正 東京都中央区京橋二丁目 3 番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 光ファイバー被覆材料

(57) 【要約】

【課題】硬化速度に優れ、光ファイバーを生産性良く製造することのできるエネルギー線感受性に極めて優れた光ファイバー被覆材料を提供する。

【解決手段】オニウムカチオンと一般式(1)のボレートアニオンとからなるオニウムボレート錯体である重合開始剤と、該硬化性化合物とからなるエネルギー線硬化性光ファイバー被覆材料。

一般式(1)

[BY<sub>n</sub>Z<sub>m</sub>]-

(ただし、Yはフッ素または塩素、Zはフッ素、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基の中から選ばれる少なくとも2つ以上の電子吸引性基で置換されたフェニル基、mは0～3の整数、nは1～4の整数を表し、m+n=4である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 オニウムカチオンと一般式(1)のボレートアニオンとからなるオニウムボレート錯体である重合開始剤と、酸硬化性化合物とからなるエネルギー線硬化性光ファイバー被覆材料。

一般式(1)



(ただし、Yはフッ素または塩素、Zはフッ素、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基の中から選ばれる少なくとも2つ以上の電子吸引性基で置換されたフェニル基、mは0～3の整数、nは1～4の整数を表し、m+n=4である。)

【請求項2】 酸硬化性化合物がエポキシ化合物またはビニルエーテル類である請求項1記載の光ファイバー被覆材料。

【請求項3】 請求項1または記載の光ファイバー被覆材料を用いて得られる光ファイバー。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光ファイバー被覆材料および該材料を用いて得られる光ファイバーに関する。さらに詳しくは、エネルギー線の照射により、該光ファイバー被覆材料を極めて短時間に硬化させ、良好な物性を持った被覆被膜を得るための光ファイバー被覆材料および該材料を用いて得られる光ファイバーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、光硬化性樹脂組成物は、光ファイバーの被覆材料として用いられている。この光硬化性樹脂組成物は、紡糸直後の光ファイバー裸線に塗布され、紫外線等の光を照射することで、重合開始剤が分解して、樹脂組成物が重合・硬化し、被覆膜となる。これらは、例えば、特開平5-9242号等に開示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の光ファイバーの被覆材料として用いられている光硬化性樹脂組成物は、光に対する硬化性が不十分である(すなわち、感度が低い)ため、極めて高い出力のエネルギーを発生する光源を用いるか、低速にて該組成物の塗工・硬化を行わなければならない、生産性が悪いという問題があった。しかし、極めて高い出力のエネルギーを発生する光源を用いようとすると、大規模な光源およびその付帯装置(冷却装置や光保護装置)が必要となるため、その導入コストやランニングコストを上げるばかりでなく、特に光源が、大型の外光源である場合には、人体に対する影響が懸念され、取り扱い上の十分な注意が必要となる。したがって、より低エネルギーの光で十分に硬化するような高い感度をもった光硬化性樹脂組成物を開発する必要があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】

【0005】上記の課題を解決するため、本発明者は、鋭意研究の結果、より低エネルギーのエネルギー線ですべてに硬化するような高い感度をもった光ファイバー被覆材料を開発するに至った。すなわち、本発明は、オニウムカチオンと一般式(1)のボレートアニオンとからなるオニウムボレート錯体である重合開始剤と酸硬化性化合物からなるエネルギー線硬化性光ファイバー被覆材料およびそれを用いて得られる光ファイバーである。

一般式(1)



(ただし、Yはフッ素または塩素、Zはフッ素、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基の中から選ばれる少なくとも2つ以上の電子吸引性基で置換されたフェニル基、mは0～3の整数、nは1～4の整数を表し、m+n=4である。)

## 【0006】

【発明の実施の形態】以下、詳細にわたって本発明を説明する。まず最初に、本発明の重合開始剤について説明する。本発明の重合開始剤を構成するオニウムカチオンとは、ヨードニウム、スルホニウム、スルホキシニウム、セレノニウム、ホスホニウム、アンモニウム、金属アレーンカチオンのほか、ビリジニウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ベンゾオキサゾリウム、ベンゾチアゾリウム等の複素環カチオンをあげることができる。

【0007】この内、本発明の重合開始剤として好ましいオニウムカチオンの構造としては、一般式(2)～一般式(13)から選ばれるオニウムカチオンをあげることができる。

一般式(2)

## 【0008】

【化1】



【0009】一般式(3)

【0010】

【化2】



【0011】一般式(4)

【0012】

【化3】



状、分岐鎖状、環状アルコキシ基、 $C_8 \sim C_{18}$ の単環、縮合多環アリールオキシ基、 $C_1 \sim C_{18}$ の直鎖状、分岐鎖状、環状脂肪族もしくは $C_7 \sim C_{19}$ の単環、縮合多環芳香族アシル基、 $C_2 \sim C_{19}$ の直鎖状、分岐鎖状、環状アルコキシカルボニル基、 $C_7 \sim C_{19}$ の単環、縮合多環アリールオキシカルボニル基、のいずれかを表す。A<sup>r</sup>は、一般式(10)～一般式(13)に共通して、それぞれ独立に、フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良い $C_6 \sim C_{18}$ の単環、縮合多環アリール基を表す。C<sup>p</sup>は、シクロペンタジエニル基を表す。Xは、酸素もしくは硫黄原子を表す。iは0～5の整数を表す。jは、一般式(6)～一般式(8)に共通して、0～4の整数を表す。kは、一般式(6)～一般式(7)に共通して、0～3の整数を表す。さらに、隣接した、R<sup>1</sup>同士、R<sup>2</sup>同士、A<sup>r</sup>同士、もしくは、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>は、互いに共有結合によって環構造を形成していてもよい。

【0032】この内、より好ましいオニウムカチオンの構造としては、重合開始剤のオニウムカチオン中心元素に、ベンジル基、置換されたベンジル基、フェナシル基、置換されたフェナシル基、アリル基、置換されたアリル基、アルコキシ基、置換されたアルコキシ基、アリールオキシ基、置換されたアリールオキシ基から選ばれる基が、直接化学結合しているものであり、具体的には、一般式(2)、一般式(3)、一般式(5)および一般式(7)から選ばれるオニウムカチオンである。

【0033】また、他のより好ましいオニウムカチオンの構造として、一般式(9)～一般式(13)のオニウムカチオンがあげられる。

【0034】この理由として、上に説明したオニウムカチオンは、概して、その還元電位が高いこと、すなわち、電子受容性が高いことがあげられる。そのため、エネルギー線、ことに光の照射によって、分解し、容易に酸を発生する。それは、特に増感剤と組み合わせた場合に顕著な結果として認められる。

【0035】以下に、本発明の重合開始剤を構成するオニウムカチオン中の置換基について説明する。まず、本発明の重合開始剤を構成する一般式(2)～一般式(8)で表されるオニウムカチオンにおける置換基R<sup>1</sup>において、

【0036】置換されたベンジル基とは、フッ素、塩素、臭素、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、水酸基、メルカプト基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アセチル基、ベンゾイル基、 $C_1 \sim C_{18}$ の直鎖状、分岐鎖状、環状アルキル基、 $C_1 \sim C_{18}$ の直鎖状、分岐鎖状、環状アルコキシ基、 $C_2 \sim C_{18}$ の直鎖状、分岐鎖状、環状アルコキシカルボニル基から選ばれる基で置換されたベンジル基があげられ、さらに、ベンジル基中のベンゼン環が、不飽和炭化水素基に

よって、 $C_{10} \sim C_{22}$ の縮合多環芳香族環を形成していても良い構造があげられる。

【0037】これら置換されたベンジル基の具体例としては、 $\alpha$ -フルオロベンジル基、 $m$ -フルオロベンジル基、 $p$ -フルオロベンジル基、 $o$ -クロロベンジル基、 $m$ -クロロベンジル基、 $p$ -クロロベンジル基、 $o$ -ブロモベンジル基、 $m$ -ブロモベンジル基、 $p$ -ブロモベンジル基、 $o$ -シアノベンジル基、 $m$ -シアノベンジル基、 $p$ -シアノベンジル基、 $o$ -ニトロベンジル基、 $m$ -ニトロベンジル基、 $p$ -ニトロベンジル基、2,4-ジフルオロフェニルメチル基、2,6-ジクロロフェニルメチル基、2,4,6-トリブromoフェニルメチル基、ペンタフルオロフェニルメチル基、 $p$ -(トリフルオロメチル)ベンジル基、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルメチル基、 $o$ -ヒドロキシベンジル基、 $m$ -ヒドロキシベンジル基、 $p$ -ヒドロキシベンジル基、 $o$ -メルカプトベンジル基、 $m$ -メルカプトベンジル基、 $p$ -メルカプトベンジル基、 $o$ -メチルスルフィニルベンジル基、 $m$ -メチルスルフィニルベンジル基、 $p$ -メチルスルフィニルベンジル基、 $o$ -メチルスルホニルベンジル基、 $m$ -メチルスルホニルベンジル基、 $p$ -メチルスルホニルベンジル基、 $o$ -アセチルベンジル基、 $m$ -アセチルベンジル基、 $p$ -アセチルベンジル基、 $o$ -ベンゾイルベンジル基、 $m$ -ベンゾイルベンジル基、 $p$ -ベンゾイルベンジル基、 $o$ -メチルベンジル基、 $m$ -メチルベンジル基、 $p$ -メチルベンジル基、 $p$ -エチルベンジル基、 $p$ -プロピルベンジル基、 $p$ -イソプロピルベンジル基、 $p$ -tert-ブチルベンジル基、 $p$ -オクタデシルベンジル基、 $p$ -シクロヘキシルベンジル基、 $o$ -メトキシベンジル基、 $m$ -メトキシベンジル基、 $p$ -メトキシベンジル基、 $p$ -エトキシベンジル基、 $p$ -プロポキシベンジル基、 $p$ -イソプロポキシベンジル基、 $p$ -tert-ブトキシベンジル基、 $p$ -オクタデシルオキシベンジル基、 $p$ -シクロヘキサノオキシベンジル基、 $o$ -メトキシカルボニルベンジル基、 $m$ -メトキシカルボニルベンジル基、 $p$ -メトキシカルボニルベンジル基、 $p$ -エトキシカルボニルベンジル基、 $p$ -プロポキシカルボニルベンジル基、 $p$ -イソプロポキシカルボニルベンジル基、 $p$ -tert-ブトキシカルボニルベンジル基、 $p$ -オクタデシルオキシカルボニルベンジル基、 $p$ -シクロヘキサノオキシカルボニルベンジル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、9-アンソリルメチル基、1-ビレニルメチル基、5-ナフタセニルメチル基、6-ペンタセニルメチル基などがあげられる。

【0038】また、置換基R<sup>1</sup>における置換されたフェナシル基とは、フッ素、塩素、臭素、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、水酸基、メルカプト基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アセチル基、ベンゾイル基、 $C_1 \sim C_{18}$ の直鎖状、分岐鎖状、環

状アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>の直鎖状、分岐鎖状、環状アルコキシル基、C<sub>2</sub>～C<sub>18</sub>の直鎖状、分岐鎖状、環状アルコキシルポニル基から選ばれる基で置換されたフェナシル基があげられ、さらに、フェナシル基中のベンゼン環が、不飽和炭化水素基によって、C<sub>19</sub>～C<sub>22</sub>の飽和多環芳香族環を形成していても良い構造があげられる。

【0039】これら置換されたフェナシル基の具体例としては、 $\alpha$ -フルオロフェナシル基、 $m$ -フルオロフェナシル基、 $p$ -フルオロフェナシル基、 $\alpha$ -クロロフェナシル基、 $m$ -クロロフェナシル基、 $p$ -クロロフェナシル基、 $\alpha$ -ブロモフェナシル基、 $m$ -ブロモフェナシル基、 $p$ -ブロモフェナシル基、 $\alpha$ -シアノフェナシル基、 $m$ -シアノフェナシル基、 $p$ -シアノフェナシル基、 $\alpha$ -ニトロフェナシル基、 $m$ -ニトロフェナシル基、 $p$ -ニトロフェナシル基、2、4-ジフルオロフェニルカルボニルメチル基、2、6-ジクロロフェニルカルボニルメチル基、2、4、6-トリクロロフェニルカルボニルメチル基、ベンザフルオロフェニルカルボニルメチル基、 $p$ -(トリフルオロメチル)フェナシル基、3、5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルカルボニルメチル基、 $\alpha$ -ヒドロキシフェナシル基、 $m$ -ヒドロキシフェナシル基、 $p$ -ヒドロキシフェナシル基、 $\alpha$ -メルカプトフェナシル基、 $m$ -メルカプトフェナシル基、 $p$ -メルカプトフェナシル基、 $\alpha$ -メチルスルフィニルフェナシル基、 $m$ -メチルスルフィニルフェナシル基、 $p$ -メチルスルフィニルフェナシル基、 $\alpha$ -メチルスルホニルフェナシル基、 $m$ -メチルスルホニルフェナシル基、 $p$ -メチルスルホニルフェナシル基、 $\alpha$ -アセチルフェナシル基、 $m$ -アセチルフェナシル基、 $p$ -アセチルフェナシル基、 $\alpha$ -ベンゾイルフェナシル基、 $m$ -ベンゾイルフェナシル基、 $p$ -ベンゾイルフェナシル基、 $\alpha$ -メチルフェナシル基、 $m$ -メチルフェナシル基、 $p$ -メチルフェナシル基、 $\alpha$ -エチルフェナシル基、 $p$ -プロピルフェナシル基、 $p$ -イソプロピルフェナシル基、 $p$ -tert-ブチルフェナシル基、 $p$ -オクタデシルフェナシル基、 $p$ -シクロヘキシルフェナシル基、 $\alpha$ -メトキシフェナシル基、 $m$ -メトキシフェナシル基、 $p$ -メトキシフェナシル基、 $p$ -エトキシフェナシル基、 $p$ -プロポキシフェナシル基、 $p$ -イソプロポキシフェナシル基、 $p$ -tert-ブトキシフェナシル基、 $p$ -オクタデシルオキシフェナシル基、 $p$ -シクロヘキサノオキシフェナシル基、 $\alpha$ -メトキシカルボニルフェナシル基、 $m$ -メトキシカルボニルフェナシル基、 $p$ -メトキシカルボニルフェナシル基、 $p$ -エトキシカルボニルフェナシル基、 $p$ -プロポキシカルボニルフェナシル基、 $p$ -イソプロポキシカルボニルフェナシル基、 $p$ -tert-ブトキシカルボニルフェナシル基、 $p$ -オクタデシルオキシカルボニルフェナシル基、 $p$ -シクロヘキサノオキシカルボニルフェナシル基、1-ナフトイルメチル基、2-ナフトイルメチル基、9-アンスロイルメチル

基、1-ビレニルカルボニルメチル基、5-ナフタセニルカルボニルメチル基、6-ペンタセニルカルボニルメチル基などがあげられる。

【0040】また、置換基R<sup>1</sup>における置換されたアリル基とは、フッ素、ニトロ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、アセチル基、ベンゾイル基、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>の直鎖状、分岐鎖状、環状アルキル基、C<sub>2</sub>～C<sub>18</sub>の直鎖状、分岐鎖状、環状アルコキシルポニル基、フェニル基から選ばれる基で置換されたアリル基があげられる。

【0041】これら置換されたアリル基の具体例としては、2、3、3-トリフルオロ-2-プロペニル基、3、3-ジニトロ-2-プロペニル基、3、3-ビス(トリフルオロメチル)-2-プロペニル基、3、3-ジシアノ-2-プロペニル基、2-メチル-3、3-ジシアノ-2-プロペニル基、2-ヘキシル-3、3-ジシアノ-2-プロペニル基、2-オクタデシル-3、3-ジシアノ-2-プロペニル基、2-イソプロピル-3、3-ジシアノ-2-プロペニル基、2-tert-ブチル-3、3-ジシアノ-2-プロペニル基、2-シクロヘキシル-3、3-ジシアノ-2-プロペニル基、2-アセチル-3、3-ジシアノ-2-プロペニル基、2-ベンゾイル-3、3-ジシアノ-2-プロペニル基、2-フェニル-3、3-ジシアノ-2-プロペニル基、3、3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-メチル-3、3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-ヘキシル-3、3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-オクタデシル-3、3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-イソプロピル-3、3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-tert-ブチル-3、3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-シクロヘキシル-3、3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-アセチル-3、3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-ベンゾイル-3、3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-フェニル-3、3-ビス(ヘキシルオキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-フェニル-3、3-ビス(オクタデシルオキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-フェニル-3、3-ビス(tert-ブトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-フェニル-3、3-ビス(シクロヘキシルオキシカルボニル)-2-プロペニル基などがあげられる。

【0042】また、置換基R<sup>1</sup>におけるアルコキシル基としては、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>の直鎖状、分岐鎖状、環状アルコキシル基があげられ、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクタデシルオキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等があげら

れる。

【0043】また、置換基 $R^1$ における置換されたアルコキシ基とは、フッ素、塩素、臭素、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、水酸基から選ばれる基で置換された $C_1 \sim C_3$ の直鎖状、分岐鎖状アルコキシ基があげられ、フルオロメトキシ基、2-クロロエトキシ基、3-ブロモプロポキシ基、4-シアノブトキシ基、8-ニトロオクトキシ基、18-トリフルオロメチルオクタデカンキシ基、2-ヒドロキシイソプロポキシ基、トリクロロメトキシ基等があげられる。

【0044】また、置換基 $R^1$ におけるアリールオキシ基とは、 $C_6 \sim C_{15}$ の単環、縮合多環アリールオキシ基であり、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、9-アンズルオキシ基、9-フェナントリルオキシ基、1-ビレニルオキシ基、5-ナフタセニルオキシ基、1-インデニルオキシ基、2-アズレニルオキシ基、1-アセナフチルオキシ基、9-フルオレニルオキシ基、o-トリルオキシ基、m-トリルオキシ基、p-トリルオキシ基、2, 3-キシリルオキシ基、2, 5-キシリルオキシ基、メチルオキシ基、2-クロメニルオキシ基、p-デシルフェノキシ基、p-シクロヘキシルフェノキシ基、4-フェニルフェノキシ基等があげられる。

【0045】また、置換基 $R^1$ における置換されたアリールオキシ基とは、フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基から選ばれる基で置換された $C_6 \sim C_{15}$ の単環、縮合多環アリールオキシ基であり、o-フルオロフェノキシ基、m-クロロフェノキシ基、p-ブロモフェノキシ基、p-ヒドロキシフェノキシ基、m-カルボキシフェノキシ基、o-メルカプトフェノキシ基、p-シアノフェノキシ基、m-ニトロフェノキシ基、m-アジドフェノキシ基、2-クロロ-1-ナフチルオキシ基、10-シアノ-9-アンズルオキシ基、11-ニトロ-5-ナフタセニルオキシ基等があげられる。

【0046】以上述べた置換基 $R^1$ において、好ましいものとしては、フッ素、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、 $C_1 \sim C_3$ の直鎖状、分岐鎖状アルキル基、 $C_6 \sim C_8$ の直鎖状、分岐鎖状アルコキシカルボニル基、ベンゾイル基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、p-トリル基といった電子吸引性基で置換されたベンジル基、フェニル基、アリル基があげられる。そのような具体例としては、

【0047】o-シアノベンジル基、p-シアノベンジル基、o-ニトロベンジル基、p-ニトロベンジル基、ベンタフルオロフェニルメチル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルメチル基、o-アセチルベンジル基、p-アセチルベンジル基、o-メトキシカルボニルベンジル基、p-メトキシカルボニルベンジル基、o-tert-ブトキシカルボニルベンジル基、p-tert-ブト

キシカルボニルベンジル基、o-ベンゾイルベンジル基、p-ベンゾイルベンジル基、o-メチルスルフィニルベンジル基、o-メチルスルホニルベンジル基、p-メチルスルホニルベンジル基、o-(p-トリル)ベンジル基、

【0048】o-シアノフェニル基、p-シアノフェニル基、o-ニトロフェニル基、p-ニトロフェニル基、ベンタフルオロベンジルメチル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾイルメチル基、o-アセチルフェニル基、p-アセチルフェニル基、o-メトキシカルボニルフェニル基、p-メトキシカルボニルフェニル基、o-tert-ブトキシカルボニルフェニル基、o-ベンゾイルフェニル基、p-ベンゾイルフェニル基、o-メチルスルフィニルフェニル基、p-メチルスルホニルフェニル基、o-(p-トリル)フェニル基、p-(p-トリル)フェニル基、

【0049】3, 3-ジシアノ-2-プロペニル基、1-メチル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル基、2-フェニル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル基、3, 3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-フェニル-3, 3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル基、シアノメトキシ基、アセチルメトキシ基、ベンゾイルメトキシ基、p-シアノフェノキシ基、ベンタフルオロフェニルメトキシ基があげられる。

【0050】この理由として、これらベンジル基やフェニル基、アリル基、アルコキシ基、アリールオキシ基中に、シアノ基、ニトロ基、フルオロ基、トリフルオロメチル基、アセチル基、メトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、ベンゾイル基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、p-トリル基などの電子吸引性基を導入することにより、オニウムカチオンがエネルギーの作用で、電子を受けて、非可逆的な反応による還元、分解をする際に、置換基 $R^1$ が脱離しやすくなると共に、該オニウムカチオンの還元電位が高められ、すなわち電子受容性が高められるものと考えられる。

【0051】さらに、本発明の重合開始剤を構成する一般式(2)～一般式(4)で表されるオニウムカチオンにおける置換基 $R^2$ 、一般式(8)で表されるオニウムカチオンにおける置換基 $R^3$ 、一般式(9)で表されるオニウムカチオンにおける置換基 $R^4$ 、一般式(5)～一般式(8)で表されるオニウムカチオンにおける置換基 $R^1$ において、

【0052】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良い $C_1 \sim C_{15}$ の直鎖状、分岐鎖状、環状アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピ

## 11

ル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-デシルシクロヘキシル基、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリプロモメチル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシメチル基、メルカプトメチル基、シアノメチル基、ニトロメチル基、アジドメチル基等があげられる。

【0053】また、本発明の重合開始剤を構成する一般式(2)〜一般式(4)で表されるオニウムカチオンにおける置換基R<sup>2</sup>、一般式(5)〜一般式(8)で表されるオニウムカチオンにおける置換基R、一般式(10)〜一般式(13)で表されるオニウムカチオンにおける置換基Arにおいて、

【0054】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良いC<sub>6</sub>〜C<sub>18</sub>の単環、縮合多環アリール基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アンズル基、9-フエナントリル基、1-ビレニル基、5-ナフタセニル基、1-インデニル基、2-アズレニル基、1-アセナフチル基、9-フルオレニル基、オートル基、m-トリル基、p-トリル基、2,3-キシリル基、2,5-キシリル基、メシチル基、p-クメニル基、p-ドデシルフェニル基、p-シクロヘキシルフェニル基、4-ビフェニル基、o-フルオロフェニル基、m-クロロフェニル基、p-プロモフェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、m-カルボキシフェニル基、o-メルカプトフェニル基、p-シアノフェニル基、m-ニトロフェニル基、m-アジドフェニル基等があげられる。

【0055】さらに、本発明の重合開始剤を構成する一般式(8)で表されるオニウムカチオンにおける置換基R<sup>3</sup>において、

【0056】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良いC<sub>1</sub>〜C<sub>18</sub>の直鎖状、分岐鎖状、環状アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基、ドデシルチオ基、オクタデシルチオ基、イソプロピルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基、4-デシルシクロヘキシルチオ基、フルオロメチルチオ基、クロロメチルチオ基、プロモメチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、トリクロロメチルチオ基、トリプロモメチルチオ基、ヒドロキシメチルチオ基、カルボキシメチルチオ基、メルカプトメチルチオ基、シアノメチルチオ基、ニトロメチルチオ基、アジド

## 12

メチルチオ基等があげられる。

【0057】また、本発明の重合開始剤を構成する一般式(9)で表されるオニウムカチオンにおける置換基R<sup>4</sup>、一般式(5)〜一般式(8)で表されるオニウムカチオンにおける置換基Rにおいて、

【0058】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良いC<sub>1</sub>〜C<sub>18</sub>の直鎖状、分岐鎖状、環状アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、オクタデカンオキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、フルオロメトキシ基、クロロメトキシ基、プロモメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリプロモメトキシ基、ヒドロキシメトキシ基、カルボキシメトキシ基、メルカプトメトキシ基、シアノメトキシ基、ニトロメトキシ基、アジドメトキシ基等があげられる。

【0059】さらに、本発明の重合開始剤を構成する一般式(5)〜一般式(8)で表されるオニウムカチオンにおける置換基R<sup>1</sup>において、

【0060】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良いC<sub>2</sub>〜C<sub>18</sub>の直鎖状、分岐鎖状、環状アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-オクテニル基、1-オクタデセニル基、イソプロペニル基、1-シクロヘキセニル基、トリフルオロエテニル基、1-クロロエテニル基、2,2-ジプロモエテニル基、4-ヒドロキシ-1-ブテンニル基、1-カルボキシエテニル基、5-メルカプト-1-ヘキセニル基、1-シアノエテニル基、3-ニトロ-1-プロペニル基、4-アジド-2-ブテンニル基等があげられる。

【0061】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良いC<sub>7</sub>〜C<sub>18</sub>の単環、縮合多環アリールアルキル基としては、ベンジル基、p-トリルメチル基、2-ナフチルメチル基、9-アンズリルメチル基、4-(9-アンズリル)ブチル基、o-フルオロペンチル基、m-クロロペンチル基、p-プロモペンチル基、p-ヒドロキシペンチル基、m-カルボキシペンチル基、o-メルカプトペンチル基、p-シアノペンチル基、m-ニトロペンチル基、m-アジドペンチル基等があげられる。

【0062】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良いC<sub>6</sub>〜C<sub>18</sub>の単環、縮合多環アリールオキシ基としては、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、9-アンズリルオキシ基、9-フエナントリルオキシ基、1-ビレニルオキシ

## 13

基、5-ナフタセリルオキシ基、1-インデニルオキシ基、2-アズリルオキシ基、1-アセナフルオキシ基、9-フルオレニルオキシ基、o-トリルオキシ基、m-トリルオキシ基、p-トリルオキシ基、2,3-キシリルオキシ基、2,5-キシリルオキシ基、メチルオキシ基、p-メクメニルオキシ基、p-デシルフェノキシ基、p-シクロヘキシルフェノキシ基、4-ヒフェノキシ基、o-フルオロフェノキシ基、m-クロロフェノキシ基、p-ブロモフェノキシ基、p-ヒドロキシフェノキシ基、m-カルボキシフェノキシ基、o-メルクアトフェノキシ基、p-シアノフェノキシ基、m-ニトロフェノキシ基、m-アジドフェノキシ基等があげられる。

【0063】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されているにも良いC<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>の直鎖状、分岐鎖状、環状脂肪族もしくはC<sub>7</sub>～C<sub>18</sub>の単環、縮合多環芳香族アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ヘキサノイル基、ラウロイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、イソブチリル基、イソパレリル基、ヒバロイル基、シクロペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、ベンゾイル基、1-ナフトイル基、2-ナフトイル基、9-アンズロイル基、5-ナフタセロイル基、シナンソル基、 $\alpha$ -フルオロブチルアシル基、 $\alpha$ -クロロアセチル基、 $\alpha$ -ブromoアセチル基、 $\alpha$ -ヒドロキシアセチル基、 $\alpha$ -カルボキシアセチル基、 $\alpha$ -メルカプトアセチル基、 $\alpha$ -シアノアセチル基、 $\alpha$ -ニトロアセチル基、 $\alpha$ -アジドアセチル基等が挙げられる。

【0064】7-アッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良い。ここに、直鎖状、分岐鎖状、環状アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、オクチロキシカルボニル基、オクタデカンオキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、セブトキシカルボニル基、シクロペンチロキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、フルオロメトキシカルボニル基、クロロメトキシカルボニル基、ブロモメトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、トリクロロメトキシカルボニル基、トリブロモメトキシカルボニル基、ヒドロキシメトキシカルボニル基、カルボキシメトキシカルボニル基、メルカプトメトキシカルボニル基、シアノメトキシカルボニル基、ニトロメトキシカルボニル基、アジドメトキシカルボニル基等が挙げられる。

【0065】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良いC<sub>7</sub>～C<sub>18</sub>の単環、縮合多環アリアルキシルカルボニル基としては、フェノキシルカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基、2-ナフチル

## 14

オキシカルボルニル基、9-アンスリルオキシカルボルニル基、9-フenantリルオキシカルボルニル基、1-ピレニルオキシカルボルニル基、5-ナフタセンルオキシカルボルニル基、1-インデニルオキシカルボルニル基、2-スズレンルオキシカルボルニル基、1-アセナフルルオキシカルボルニル基、9-フルオレンルオキシカルボルニル基、o-トリルオキシカルボルニル基、m-トリルオキシカルボルニル基、p-トリルオキシカルボルニル基、2,3-キシルルオキシカルボルニル基、2,5-キシルルオキシカルボルニル基、メチルオキシカルボルニル基、p-クメニルオキシカルボルニル基、p-シクロヘキシルフェノキシカルボルニル基、4-フェニルフェノキシカルボルニル基、o-フルオロフェノキシカルボルニル基、m-クロロフェノキシカルボルニル基、p-プロモフェノキシカルボルニル基、p-ヒドロキシフェノキシカルボルニル基、m-カルボキシフェノキシカルボルニル基、o-メルトロフェノキシカルボルニル基、p-シアノフェノキシカルボルニル基、m-ニトロフェノキシカルボルニル基、m-アジドフェノキシカルボルニル基等が挙げられる。

20 【0066】さらに降換した、R同土、R<sup>2</sup>同土、A同土、もしくは、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>2</sup>とR、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>とR<sup>2</sup>とR<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>とは、互いに共有結合によって環構造を形成しているてもよく、このようなものとして例えば、メチレン基、エチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、ジエチレンジオキシ基、ジエチレンジオキシ基等のエーテル基、エチレンジオキソ基、ジエチレンジオキソ基等のチオエーテル基等があげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0067】以下に、本発明の重合開始剤の一般式

(2) 一般式(13)で表されるオニウムカチオンの構造の具体例をあげる。

【0068】一般式(2)に該当するオニウムカチオン(3ルホニウムカチオン)：

【0069】ペンジルスルホニウムカチオンの例：ジメチル（ペンジル）スルホニウム、ジメチル（ $\alpha$ -フルオロペンジル）スルホニウム、ジメチル（ $m$ -クロロペンジル）スルホニウム、ジメチル（ $p$ -クロモペンジル）スルホニウム、ジメチル（ $p$ -シアノペンジル）スルホニウム、ジメチル（ $m$ -ニトロペンジル）スルホニウム、ジメチル（2, 4, 6-トリクロモフェニルメチル）スルホニウム、ジメチル（ペンタフルオロフェニルメチル）スルホニウム、ジメチル（ $p$ -トルフルオロメチル）ペンジル）スルホニウム、ジメチル（ $p$ -ヒドロキシペンジル）スルホニウム、ジメチル（ $p$ -メチルアプトペンジル）スルホニウム、ジメチル（ $p$ -メチルスルフィニルペンジル）スルホニウム、ジメチル（ $p$ -メチルスルホニルペンジル）スルホニウム、ジメチル（ $o$ -アセチルペンジル）スルホニウム、ジメチル（ $o$ -ペンゾイルペンジル）スルホニウム、ジメチル（ $p$ -メチルペンジル）スルホニウム、ジメチル（ $p$ -イソプロピル



ルベンジル)スルホニウム、ジメチル(p-オクタデシルベンジル)スルホニウム、ジメチル(p-シクロヘキシルベンジル)スルホニウム、ジメチル(p-メトキシベンジル)スルホニウム、ジメチル(o-メトキシカルボニルベンジル)スルホニウム、ジメチル(p-イソプロポキシカルボニルベンジル)スルホニウム、ジメチル(2-ナフチルメチル)スルホニウム、ジメチル(9-アンソリルメチル)スルホニウム、ジエチル(ベンジル)スルホニウム、メチルエチル(ベンジル)スルホニウム、メチルフェニル(ベンジル)スルホニウム、ジフェニル(ベンジル)スルホニウム、ジイソプロピル(ベンジル)スルホニウムなど。

【0070】フェナシルスルホニウムカチオンの例：ジメチル(フェナシル)スルホニウム、ジメチル(o-フルオロフェナシル)スルホニウム、ジメチル(m-クロロフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-プロモフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-シアノフェナシル)スルホニウム、ジメチル(m-ニトロフェナシル)スルホニウム、ジメチル(2,4,6-トリプロモフェニルメチル)スルホニウム、ジメチル(p-トリフルオロメチル)フェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-ヒドロキシフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-メチルカプトフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-メチルスルフィニルフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-メチルスルホニルフェナシル)スルホニウム、ジメチル(o-アセチルフェナシル)スルホニウム、ジメチル(o-ベンゾイルフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-メチルフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-イソプロピルフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-オクタデシルフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-シクロヘキシルフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-メトキシフェナシル)スルホニウム、ジメチル(o-メトキシカルボニルフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-イソプロポキシカルボニルフェナシル)スルホニウム、ジメチル(2-ナフチルメチル)スルホニウム、ジメチル(9-アンソリルメチル)スルホニウム、ジエチル(フェナシル)スルホニウム、メチルエチル(フェナシル)スルホニウム、メチルフェニル(フェナシル)スルホニウム、ジフェニル(フェナシル)スルホニウム、ジイソプロピル(フェナシル)スルホニウム、テトラエチレン(フェナシル)スルホニウム、ペンタメチレン(フェナシル)スルホニウム、ヘキサメチレン(フェナシル)スルホニウム、エチレンジオキシ(フェナシル)スルホニウム、ジエチレンジオキシ(フェナシル)スルホニウム、エチレンジオキシ(フェナシル)スルホニウムなど。

【0071】アリールスルホニウムカチオンの例：ジメチル(アリール)スルホニウム、ジメチル(2,3,3-トリプロポロ-2-プロペニル)スルホニウム、ジメチル(3,3-ジシアノ-2-プロペニル)スルホニウム、

ジメチル(2-メチル-3,3-ジシアノ-2-プロペニル)スルホニウム、ジメチル(2-アセチル-3,3-ジシアノ-2-プロペニル)スルホニウム、ジメチル(2-ベンゾイル-3,3-ジシアノ-2-プロペニル)スルホニウム、ジメチル(2-フェニル-3,3-ジシアノ-2-プロペニル)スルホニウム、ジメチル(3,3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル)スルホニウムなど。

【0072】アルコキシスルホニウムカチオンの例：ジメチル(メトキシ)スルホニウム、ジメチル(エトキシ)スルホニウム、ジメチル(プロポキシ)スルホニウム、ジメチル(ブトキシ)スルホニウム、ジメチル(オクタデカンオキシ)スルホニウム、ジメチル(イソプロポキシ)スルホニウム、ジメチル(モルトキシ)スルホニウム、ジメチル(シクロペンチルオキシ)スルホニウム、ジメチル(シクロヘキシルオキシ)スルホニウム、ジメチル(フルオロメトキシ)スルホニウム、ジメチル(2-クロロエトキシ)スルホニウム、ジメチル(3-プロポロプロキシ)スルホニウム、ジメチル(4-シアノブトキシ)スルホニウム、ジメチル(8-ニトロオクチルオキシ)スルホニウム、ジメチル(18-トリフルオロメチルオクタデカンオキシ)スルホニウム、ジメチル(2-ヒドロキシイソプロポキシ)スルホニウム、ジメチル(トリス(トリクロロメチル)メチル)スルホニウムなど。

【0073】アリールオキシスルホニウムカチオンの例：ジメチル(フェノキシ)スルホニウム、ジメチル(1-ナフチルオキシ)スルホニウム、ジメチル(2-ナフチルオキシ)スルホニウム、ジメチル(9-アンソリルオキシ)スルホニウム、ジメチル(9-フェナントリルオキシ)スルホニウム、ジメチル(p-トリルオキシ)スルホニウム、ジメチル(2,3-キシルリルオキシ)スルホニウム、ジメチル(o-フルオロフェノキシ)スルホニウム、ジメチル(m-クロロフェノキシ)スルホニウム、ジメチル(p-プロモフェノキシ)スルホニウム、ジメチル(p-ヒドロキシフェノキシ)スルホニウム、ジメチル(m-カルボキシフェノキシ)スルホニウム、ジメチル(o-メチルカプトフェノキシ)スルホニウム、ジメチル(p-シアノフェノキシ)スルホニウム、ジメチル(m-ニトロフェノキシ)スルホニウム、ジメチル(m-アジドフェノキシ)スルホニウム、ジメチル(2-クロロ-1-ナフチルオキシ)スルホニウム、ジメチル(11-ニトロ-5-ナフタセニル)スルホニウムなど。

【0074】一般式(3)に該当するオニウムカチオン(スルホキソニウムカチオン)：

【0075】ベンジルスルホキソニウムカチオンの例：ジメチル(ベンジル)スルホキソニウム、ジメチル(p-プロモベンジル)スルホキソニウム、ジメチル(p-

シアノベンジル)スルホキシニウム、ジメチル(m-ニトロベンジル)スルホキシニウム、ジメチル(ペンタフルオロフェニルメチル)スルホキシニウム、ジメチル(p-ヒドロキシベンジル)スルホキシニウム、ジメチル(o-アセチルベンジル)スルホキシニウム、ジメチル(o-ベンゾイルベンジル)スルホキシニウム、ジメチル(p-イソプロピルベンジル)スルホキシニウム、ジメチル(p-メトキシベンジル)スルホキシニウム、ジメチル(o-メトキシカルボニルベンジル)スルホキシニウム、ジメチル(2-ナフチルメチル)スルホキシニウム、ジメチル(9-アンズリルメチル)スルホキシニウム、ジエチル(ベンジル)スルホキシニウム、メチルエチル(ベンジル)スルホキシニウム、メチルフェニル(ベンジル)スルホキシニウム、ジフェニル(ベンジル)スルホキシニウム、ジイソプロピル(ベンジル)スルホキシニウムなど。

【0076】フェナシルスルホキシニウムカチオンの例:ジメチル(フェナシル)スルホキシニウム、ジメチル(p-プロモフェナシル)スルホキシニウム、ジメチル(p-シアノフェナシル)スルホキシニウム、ジメチル(m-ニトロフェナシル)スルホキシニウム、ジメチル(2、4、6-トリプロモフェニルメチル)スルホキシニウム、ジメチル(p-ヒドロキシフェナシル)スルホキシニウム、ジメチル(p-メチルアトフェナシル)スルホキシニウム、ジメチル(o-ベンゾイルフェナシル)スルホキシニウム、ジメチル(p-メチルフェナシル)スルホキシニウム、ジメチル(p-メトキシフェナシル)スルホキシニウム、ジメチル(o-メトキシカルボニルフェナシル)スルホキシニウム、ジメチル(2-ナフチルメチル)スルホキシニウム、ジメチル(9-アンズリルメチル)スルホキシニウム、ジエチル(フェナシル)スルホキシニウム、メチルエチル(フェナシル)スルホキシニウム、メチルフェニル(フェナシル)スルホキシニウム、ジフェニル(フェナシル)スルホキシニウム、ジイソプロピル(フェナシル)スルホキシニウム、テトラメチレン(フェナシル)スルホキシニウムなど。

【0077】アリルスルホキシニウムカチオンの例:ジメチル(アリル)スルホキシニウム、ジメチル(3、3-ジシアノ-2-プロペニル)スルホキシニウム、ジメチル(2-ベンゾイル-3、3-ジシアノ-2-プロペニル)スルホキシニウム、ジメチル(3、3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル)スルホキシニウムなど。

【0078】アルコキシスルホキシニウムカチオンの例:ジメチル(エトキシ)スルホキシニウム、ジメチル(プロポキシ)スルホキシニウム、ジメチル(オクチルオキシ)スルホキシニウム、ジメチル(イソプロポキシ)スルホキシニウム、ジメチル(シクロヘキシルオキ

シ)スルホキシニウム、ジメチル(2-クロロエトキシ)スルホキシニウムなど。

【0079】アリールオキシスルホキシニウムカチオンの例:ジメチル(フェノキシ)スルホキシニウム、ジメチル(2-ナフチルオキシ)スルホキシニウム、ジメチル(9-アンズリルオキシ)スルホキシニウム、ジメチル(p-トリルオキシ)スルホキシニウム、ジメチル(m-クロロフェノキシ)スルホキシニウム、ジメチル(m-カルボキシフェノキシ)スルホキシニウム、ジメチル(p-シアノフェノキシ)スルホキシニウムなど。

【0080】一般式(4)に該当するオニウムカチオン(ホスホニウムカチオン):

【0081】ベンジルホスホニウムカチオンの例:トリメチルベンジルホスホニウム、トリエチルベンジルホスホニウム、トリフェニルベンジルホスホニウム、トリフェニル(p-フルオロベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(o-クロロベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(m-プロモベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(p-シアノベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(m-ニトロベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(o-ヒドロキシベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(o-アセチルベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(m-ベンゾイルベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(p-メチルベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(p-イソプロポキシベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(o-メトキシカルボニルベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(1-ナフチルメチル)ホスホニウム、トリフェニル(9-アンズリルメチル)ホスホニウムなど。

【0082】フェナシルホスホニウムカチオンの例:トリメチルフェナシルホスホニウム、トリエチルフェナシルホスホニウム、トリフェニルフェナシルホスホニウム、トリフェニル(p-フルオロフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(o-クロロフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(m-プロモフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(p-シアノフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(m-ニトロフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(o-ヒドロキシフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(o-アセチルフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(m-ベンゾイルフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(p-メチルフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(p-イソプロポキシフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(p-メトキシカルボニルフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(1-ナフチルメチル)ホスホニウム、トリフェニル(9-アンズリルメチル)ホスホニウムなど。

【0083】アリルホスホニウムカチオンの例:トリフェニルアリルホスホニウム、トリフェニル(3、3-ジシアノ-2-プロペニル)ホスホニウム、トリフェニル(2-ベンゾイル-3、3-ジシアノ-2-プロペニル)

ホスホニウム、トリフェニル(2-アセチル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)ホスホニウム、トリフェニル(2-フェニル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)ホスホニウムなど。

【0084】アルコキシホスホニウムカチオンの例：トリフェニルメトキシホスホニウム、トリフェニルブトキシホスホニウム、トリフェニルオクタデシルオキシホスホニウム、トリフェニルイソプロポキシホスホニウム、トリフェニル(2-クロロエトキシ)ホスホニウム、トリフェニル(4-シアノブトキシ)ホスホニウムなど。

【0085】アリールオキシホスホニウムカチオンの例：トリフェニルフェノキシホスホニウム、トリフェニル(1-ナフチルオキシ)ホスホニウム、トリフェニル(2-ナフチルオキシ)ホスホニウム、トリフェニル(9-アンズリルオキシ)ホスホニウム、トリフェニル(4-メチルフェノキシ)ホスホニウム、トリフェニル(2, 3-キシリルオキシ)ホスホニウム、トリフェニル(p-ヒドロキシフェノキシ)ホスホニウム、トリフェニル(m-カルボキシフェノキシ)ホスホニウムなど。

【0086】一般式(5)に該当するオニウムカチオン(ビリジニウムカチオン)：

【0087】ベンジルビリジニウムカチオンの例：N-ベンジルビリジニウム、N-(o-クロロベンジル)ビリジニウム、N-(m-クロロベンジル)ビリジニウム、N-(p-シアノベンジル)ビリジニウム、N-(o-ニトロベンジル)ビリジニウム、N-(p-アセチルベンジル)ビリジニウム、N-(p-イソプロピルベンジル)ビリジニウム、N-(p-オクタデシルオキシベンジル)ビリジニウム、N-(p-メトキシカルボニルベンジル)ビリジニウム、N-(9-アンズリルメチル)ビリジニウム、2-クロロ-1-ベンジルビリジニウム、2-シアノ-1-ベンジルビリジニウム、2-メチル-1-ベンジルビリジニウム、2-フェニル-1-ベンジルビリジニウム、2-フェニル-1-ベンジルビリジニウム、2-フェニル-1-ベンジルビリジニウム、1, 2-ジベンジルビリジニウム、2-メトキシ-1-ベンジルビリジニウム、2-フェノキシ-1-ベンジルビリジニウム、2-アセチル-1-ベンジルビリジニウム、2-メトキシカルボニル-1-ベンジルビリジニウム、3-フルオロ-1-ベンジルビリジニウム、4-メチル-1-ベンジルビリジニウムなど。

【0088】フェナシルビリジニウムカチオンの例：N-フェナシルビリジニウム、N-(o-クロロフェナシル)ビリジニウム、N-(m-クロロフェナシル)ビリジニウム、N-(p-シアノフェナシル)ビリジニウム、N-(o-ニトロフェナシル)ビリジニウム、N-(p-アセチルフェナシル)ビリジニウム、N-(p-イソプロピルフェナシル)ビリジニウム、N-(p-オクタデシルオキシフェナシル)ビリジニウム、N-(p-メトキシカルボニルフェナシル)ビリジニウム、N-

(9-アンズロイルメチル)ビリジニウム、2-クロロ-1-フェナシルビリジニウム、2-シアノ-1-フェナシルビリジニウム、2-メチル-1-フェナシルビリジニウム、2-フェニル-1-フェナシルビリジニウム、2-フェニル-1-フェナシルビリジニウム、1, 2-ジフェナシルビリジニウム、2-メトキシ-1-フェナシルビリジニウム、2-フェノキシ-1-フェナシルビリジニウム、2-アセチル-1-フェナシルビリジニウム、2-メトキシカルボニル-1-フェナシルビリジニウム、3-フルオロ-1-フェナシルビリジニウム、4-メチル-1-フェナシルビリジニウムなど。

【0089】アリルビリジニウムカチオンの例：N-アリルビリジニウム、N-(2-メチル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)ビリジニウム、N-(2-イソプロピル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)ビリジニウム、N-(2-ベンゾイル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)ビリジニウム、N-(2-ヘキシル-3, 3-ビニル(メトキシカルボニル)-2-プロペニル)ビリジニウムなど。

【0090】N-アルコキシビリジニウムカチオンの例：N-メトキシビリジニウム、N-エトキシビリジニウム、N-プロポキシビリジニウム、N-ブトキシビリジニウム、N-ペンチルオキシビリジニウム、N-ヘキシルオキシビリジニウム、N-ヘプタシルオキシビリジニウム、N-(2-クロロエトキシ)ビリジニウムなど。

【0091】N-アリールオキシビリジニウムカチオンの例：N-フェノキシビリジニウム、N-(2-ナフチルオキシ)ビリジニウム、N-(9-アンズリルオキシ)ビリジニウム、N-(p-トリルオキシ)ビリジニウム、N-(2, 3-キシリルオキシ)ビリジニウム、N-(p-プロモフェノキシ)ビリジニウム、N-(p-ヒドロキシフェノキシ)ビリジニウムなど。

【0092】一般式(6)に該当するオニウムカチオン(キノリウムカチオン)：

【0093】ベンジルキノリウムカチオンの例：N-ベンジルキノリウム、N-(o-クロロベンジル)キノリウム、N-(m-クロロベンジル)キノリウム、N-(p-シアノベンジル)キノリウム、N-(o-ニトロベンジル)キノリウム、N-(p-アセチルベンジル)キノリウム、N-(p-イソプロピルベンジル)キノリウム、N-(p-オクタデシルオキシベンジル)キノリウム、N-(p-メトキシカルボニルベンジル)キノリウム、N-(9-アンズリルメチル)キノリウム、2-クロロ-1-ベンジルキノリウム、2-シアノ-1-ベンジルキノリウム、2-メチル-1-ベンジルキノリウム、2-フェニル-1-ベンジルキノリウム、2-フェニル-1-ベンジルキノリウム、1, 2-ジベンジルキノリウム、2-メトキシ-1-ベンジルキノリウム、2-フェノキシ-1-ベンジルキノリウム、2-アセチル-1-ベンジ

## 21

ルキノリウム、2-メトキシカルボニル-1-ベンジルキノリウム、3-フルオロ-1-ベンジルキノリウム、4-メチル-1-ベンジルキノリウムなど。

【0094】フェナシルキノリウムカチオンの例：N-フェナシルキノリウム、N-( $\alpha$ -クロロフェナシル)キノリウム、N-( $m$ -クロロフェナシル)キノリウム、N-( $p$ -シアノフェナシル)キノリウム、N-( $\alpha$ -ニトロフェナシル)キノリウム、N-( $p$ -アセチルフェナシル)キノリウム、N-( $p$ -イソプロピルフェナシル)キノリウム、N-( $p$ -オクタデシルオキシフェナシル)キノリウム、N-( $p$ -メトキシカルボニルフェナシル)キノリウム、N-(9-アンスロイルメチル)キノリウム、2-クロロ-1-フェナシルキノリウム、2-シアノ-1-フェナシルキノリウム、2-メチル-1-フェナシルキノリウム、2-ビニル-1-フェナシルキノリウム、2-フェニル-1-フェナシルキノリウム、1, 2-ジフェナシルキノリウム、2-メチル-1-フェナシルキノリウム、2-フェノキシ-1-フェナシルキノリウム、2-アセチル-1-フェナシルキノリウム、2-メトキシカルボニル-1-フェナシルキノリウム、3-フルオロ-1-フェナシルキノリウム、4-メチル-1-フェナシルキノリウムなど。

【0095】アリルキノリウムカチオンの例：N-アリルキノリウム、N-(2-メチル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)キノリウム、N-(2-イソプロピル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)キノリウム、N-(2-ヘキシル-3, 3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル)キノリウムなど。

【0096】N-アルコキシキノリウムカチオンの例：N-メトキシキノリウム、N-エチルオキシキノリウム、N-オクタデシルオキシキノリウム、N-イソプロピルオキシキノリウム、N-シクロヘキシルオキシキノリウム、1-エトキシ-2-メチルキノリウム、N-(2-クロロエトキシ)キノリウムなど。

【0097】N-アリールオキシキノリウムカチオンの例：N-フェノキシキノリウム、N-(2-ナフチルオキシ)キノリウム、N-(9-アンスロイルオキシ)キノリウム、N-( $p$ -トリルオキシ)キノリウム、N-(2, 3-キシルオキシ)キノリウム、N-( $p$ -プロモフェノキシ)キノリウム、N-( $p$ -ヒドロキシフェノキシ)キノリウムなど。

【0098】一般式(7)に該当するオニウムカチオン(イソキノリウムカチオン)：

【0099】ベンジルイソキノリウムカチオンの例：N-ベンジルイソキノリウム、N-( $\alpha$ -クロロベンジル)イソキノリウム、N-( $m$ -クロロベンジル)イソキノリウム、N-( $p$ -シアノベンジル)イソキノリウム、N-( $\alpha$ -ニトロベンジル)イソキノリウム、N-( $p$ -アセチルベンジル)イソキノリウム、N-( $p$ -イソプロピルベンジル)イソキノリウム、N-( $p$ -オクタデシルオキシベンジル)イソキノリウム、N-( $p$ -メトキシカルボニルベンジル)イソキノリウム、N-(9-アンスロイルメチル)イソキノリウムなど。

## 22

ノリウム、N-( $\alpha$ -ニトロベンジル)イソキノリウム、N-( $p$ -アセチルベンジル)イソキノリウム、N-( $p$ -イソプロピルベンジル)イソキノリウム、N-( $p$ -オクタデシルオキシベンジル)イソキノリウム、N-( $p$ -メトキシカルボニルベンジル)イソキノリウム、N-(9-アンスロイルメチル)イソキノリウム、1, 2-ジベンジルイソキノリウムなど。

【0100】フェナシルイソキノリウムカチオンの例：N-フェナシルイソキノリウム、N-( $\alpha$ -クロロフェナシル)イソキノリウム、N-( $m$ -クロロフェナシル)イソキノリウム、N-( $p$ -シアノフェナシル)イソキノリウム、N-( $\alpha$ -ニトロフェナシル)イソキノリウム、N-( $p$ -アセチルフェナシル)イソキノリウム、N-( $p$ -イソプロピルフェナシル)イソキノリウム、N-( $p$ -オクタデシルオキシフェナシル)イソキノリウム、N-( $p$ -メトキシカルボニルフェナシル)イソキノリウム、N-(9-アンスロイルメチル)イソキノリウムなど。

【0101】アリルイソキノリウムカチオンの例：N-アリルイソキノリウム、N-(2-メチル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)イソキノリウム、N-(2-イソプロピル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)イソキノリウム、N-(2-ヘキシル-3, 3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル)イソキノリウムなど。

【0102】N-アルコキシイソキノリウムカチオンの例：N-メトキシイソキノリウム、N-エチルオキシイソキノリウム、N-オクタデシルオキシイソキノリウム、N-イソプロピルオキシイソキノリウム、N-シクロヘキシルオキシイソキノリウムなど。

【0103】N-アリールオキシイソキノリウムカチオンの例：N-フェノキシイソキノリウム、N-(2-ナフチルオキシ)イソキノリウム、N-(9-アンスロイルオキシ)イソキノリウム、N-( $p$ -トリルオキシ)イソキノリウム、N-(2, 3-キシルオキシ)イソキノリウム、N-( $p$ -プロモフェノキシ)イソキノリウム、N-( $p$ -ヒドロキシフェノキシ)イソキノリウムなど。

【0104】一般式(8)に該当するオニウムカチオン(ベンゾオキサゾリウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン)：

【0105】ベンゾオキサゾリウムカチオンの例：N-ベンジルベンゾオキサゾリウム、N-( $p$ -フルオロベンジル)ベンゾオキサゾリウム、N-( $p$ -クロロベンジル)ベンゾオキサゾリウム、N-( $p$ -シアノベンジル)ベンゾオキサゾリウム、N-( $\alpha$ -メトキシカルボニルベンジル)ベンゾオキサゾリウム、N-フェナシルベンゾオキサゾリウム、N-( $\alpha$ -フルオロフェナシル)ベンゾオキサゾリウム、N-( $\alpha$ -ニトロフェナシル)ベンゾオキサゾリウム、N-( $p$ -アセチルフェナシル)ベンゾオキサゾリウム、N-( $p$ -イソプロピルフェナシル)ベンゾオキサゾリウム、N-( $p$ -オクタデシルオキシフェナシル)ベンゾオキサゾリウム、N-( $p$ -メトキシカルボニルフェナシル)ベンゾオキサゾリウム、N-(9-アンスロイルメチル)ベンゾオキサゾリウムなど。

## 23

ル)ベンゾオキサゾリウム、N-(p-シアノフェナシル)ベンゾオキサゾリウム、N-(m-ニトロフェナシル)ベンゾオキサゾリウム、N-(p-イソプロボキシカルボニルフェナシル)ベンゾオキサゾリウム、N-アリルベンゾオキサゾリウム、N-(2-メチル-3, 3-ジシアノ-2-プロパニル)ベンゾオキサゾリウム、N-(2-ベンゾイル-3, 3-ジシアノ-2-プロパニル)ベンゾオキサゾリウム、N-(3, 3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロパニル)ベンゾオキサゾリウム、N-メトキシベンゾオキサゾリウム、N-(t-ブトキシ)ベンゾオキサゾリウム、N-(3-プロモプロボキシ)ベンゾオキサゾリウム、N-フェノキシベンゾオキサゾリウム、N-(1-ナフチルオキシ)ベンゾオキサゾリウム、N-(m-カルボキシフェノキシ)ベンゾオキサゾリウム、2-メルカプト-3-ベンジルベンゾオキサゾリウム、2-メチルチオ-3-ベンジルベンゾオキサゾリウム、6-ヒドロキシ-3-ベンジルベンゾオキサゾリウム、7-メルカプト-3-ベンジルベンゾオキサゾリウム、4, 5-ジフルオロ-3-ベンジルベンゾオキサゾリウムなど。

【0106】ベンゾチアゾリウムカチオンの例：N-ベンジルベンゾチアゾリウム、N-(p-フルオロベンジル)ベンゾチアゾリウム、N-(p-クロロベンジル)ベンゾチアゾリウム、N-(p-シアノベンジル)ベンゾチアゾリウム、N-(o-メトキシカルボニルベンジル)ベンゾチアゾリウム、N-フェナシルベンゾチアゾリウム、N-(o-フルオロフェナシル)ベンゾチアゾリウム、N-(p-シアノフェナシル)ベンゾチアゾリウム、N-(m-ニトロフェナシル)ベンゾチアゾリウム、N-(p-イソプロボキシカルボニルフェナシル)ベンゾチアゾリウム、N-アリルベンゾチアゾリウム、N-(2-メチル-3, 3-ジシアノ-2-プロパニル)ベンゾチアゾリウム、N-(2-ベンゾイル-3, 3-ジシアノ-2-プロパニル)ベンゾチアゾリウム、N-(3, 3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロパニル)ベンゾチアゾリウム、N-メトキシベンゾチアゾリウム、N-(t-ブトキシ)ベンゾチアゾリウム、N-(3-プロモプロボキシ)ベンゾチアゾリウム、N-フェノキシベンゾチアゾリウム、N-(1-ナフチルオキシ)ベンゾチアゾリウム、N-(m-カルボキシフェノキシ)ベンゾチアゾリウム、2-メルカプト-3-ベンジルベンゾチアゾリウム、2-メチルチオ-3-ベンジルベンゾチアゾリウム、6-ヒドロキシ-3-ベンジルベンゾチアゾリウム、7-メルカプト-3-ベンジルベンゾチアゾリウム、4, 5-ジフルオロ-3-ベンジルベンゾチアゾリウムなど。

【0107】一般式(9)に該当するオニウムカチオン(フルルもしくはチエンルヨードニウムカチオン)：

## 24

【0108】ジフルルヨードニウム、ジチエンルヨードニウム、ビス(4, 5-ジメチル-2-フリル)ヨードニウム、ビス(5-クロロ-2-チエンル)ヨードニウム、ビス(5-シアノ-2-フリル)ヨードニウム、ビス(5-ニトロ-2-チエンル)ヨードニウム、ビス(5-アセチル-2-フリル)ヨードニウム、ビス(5-カルボキシ-2-チエンル)ヨードニウム、ビス(5-メトキシカルボニル-2-フリル)ヨードニウム、ビス(5-フェニル-2-フリル)ヨードニウム、ビス(5-(p-メトキシフェニル)-2-チエンル)ヨードニウム、ビス(5-ビニル-2-フリル)ヨードニウム、ビス(5-エチル-2-チエンル)ヨードニウム、ビス(5-シクロヘキシル-2-フリル)ヨードニウム、ビス(5-ヒドロキシ-2-チエンル)ヨードニウム、ビス(5-フェノキシ-2-フリル)ヨードニウム、ビス(5-メルカプト-2-チエンル)ヨードニウム、ビス(5-ブチルチオ-2-チエンル)ヨードニウム、ビス(5-フェニルチオ-2-チエンル)ヨードニウムなど。

【0109】一般式(10)に該当するオニウムカチオン(ジアリールヨードニウムカチオン)：

【0110】ジフェニルヨードニウム、ビス(p-トリル)ヨードニウム、ビス(p-オクチルフェニル)ヨードニウム、ビス(p-オクタデシルフェニル)ヨードニウム、ビス(p-オクチルオキシフェニル)ヨードニウム、ビス(p-オクタデシルオキシフェニル)ヨードニウム、フェニル(p-オクタデシルオキシフェニル)ヨードニウムなど。

【0111】一般式(11)に該当するオニウムカチオン(トリアリールスルホニウムカチオン)：

【0112】トリフェニルスルホニウム、トリス(p-トリル)スルホニウム、トリス(フェニル)スルホニウム、トリス(2, 6-ジメチルフェニル)スルホニウム、トリス(p-シアノフェニル)スルホニウム、トリス(p-クロロフェニル)スルホニウムなど。

【0113】一般式(12)に該当するオニウムカチオン(トリアリールスルホキシニウムカチオン)：

【0114】トリフェニルスルホキシニウム、トリス(p-トリル)スルホキシニウム、トリス(フェニル)スルホキシニウム、トリス(2, 6-ジメチルフェニル)スルホキシニウム、トリス(p-シアノフェニル)スルホキシニウム、トリス(p-クロロフェニル)スルホキシニウムなど。

【0115】一方、本発明の重合開始剤を構成する一般式(1)で表されるボレートアニオンにおける置換基Zとしては、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、2, 4-エポ(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 4, 6-ト

## 25

リフルオロ-3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 5-ジニトロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロ-3, 5-ジニトロフェニル基、2, 4-ジシアノフェニル基、4-シアノ-3, 5-ジニトロフェニル基、4-シアノ-2, 6-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基等があげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0116】したがって、本発明の重合開始剤のポレートアニオンの構造として、具体的には、ペンタフルオロフェニルトリフルオロポレート、3，5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルトリフルオロポレート、ビス(ペンタフルオロフェニル)ジフルオロポレート、ビス[3，5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ジフルオロポレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)フルオロポレート、トリス[3，5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]フルオロポレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポレート、テトラキス[3，5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ポレート等があげられる。この内、本発明の重合開始剤のポレートアニオンの構造として、特に好ましいものは、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポレートである。

【0117】したがって、本発明の重合開始剤を構成する好ましいオニウムボレート錯体の具体例としては、以下に掲げるものをあげることができるが、本発明は、なんらこれらに限定されるものではない。

[illegible]

## 26

ルオロフェニル) ポレート、ジエチル (ベンジル) スルホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート、メチルエチル (ベンジル) スルホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート、メチルフェニル (ベンジル) スルホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート、ジフェニル (ベンジル) スルホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレートなど。

【0119】フェナシルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート：ジメチル（フェナシル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、ジメチル（*p*-シアノフェナシル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、ジメチル（*m*-ニトロフェナシル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、ジメチル（*p*-トリフルオロメチル）フェナシル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、ジメチル（*o*-ベンチルフェニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、ジメチル（*p*-メチルスルホニルフェナシル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、ジメチル（*o*-ベンザルフェナシル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、ジメチル（*p*-イソプロピルフェニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、ジメチル（*p*-イソプロポキシカルボニルフェニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、ジメチル（2-ナフトルメチル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、ジメチル（9-アンソイルメチル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、ジメチル（フェナシル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、メチルフェニル（フェナシル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、ジメチル（フェニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、テトラメチレン（フェナシル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレートなど。

**T0120** アリルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート の例：ジメチル（アリル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチル（3，3-ジシアノ-2-プロペニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチル（2-メチル-3，3-ジシアノ-2-プロペニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチル（2-ベンジル-3，3-ジシアノ-2-プロペニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチル（3，3-ビス（メトキシカルボニル）-2-プロペニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート。



## 29

(2-ベンゾイル-3,3-ジシアノ-2-プロペニル)スルホキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(3,3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル)スルホキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなど。

【0126】アルコキシスルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート：例：ジメチル（メトキシ）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、ジメチル（エトキシ）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、ジメチル（ブトキシ）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、ジメチル（イソプロポキシ）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、ジメチル（4-シアノプロピル）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレートなど。

【0127】アリールオキシスルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート の例：ジメチル（フェノキシ）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、ジメチル（1-ナフチルオキシ）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、ジメチル（2-ナフチルオキシ）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、ジメチル（9-アズリルオキシ）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、ジメチル（p-トリフルオキシ）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、ジメチル（p-プロピフェノキシ）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレートなど。

【0128】ベンジルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート<sup>1)</sup>の例：トリメチルベンジルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリメチルペンタフルオロフェニルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルベンジルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニル（*p*-シアノベンジル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニル（*m*-ニトロベンジル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニル（1-ナフチルメチル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニル（9-アンソルリメチル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなど。

【0129】フェナシルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーートの例：トリエチルフェナシルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーート、トリフェニルフェナシルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーート、トリフェニル（p-シアノフェニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーート、トリフェニル

## 30

( $\mu$ -ニトロフェナシル)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニル(1-ナフタイルメチル)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニル(9-アンソイルメチル)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなど。

【0130】ナリルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート の例：トリフェニルアリルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニル（3，3-ジシアノ-2-プロポベニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニル（2-フェニル-3，3-ジシアノ-2-プロポベニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなど。

【0131】アルコキシホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(例：トリフェニルメチルホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルイソプロポキシホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニル(2-クロロエトキシ)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなど。

【0132】アリアルオキシホスホニウムテトラキス  
(ペンタフルオロフェニル) ポレート (例：トリフェニ  
ルフェノキシホスホニウムテトラキス (ペンタフルオ  
ロフェニル) ポレート、トリフェニル (9-アンスリルオ  
キシ) ホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニ  
ル) ポレート、トリフェニル (p-トリフルオロキシ) ホ  
スホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレ  
ート、トリフェニル (p-ヒドロキシフェノキシ) ホス  
ホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレ  
ート、トリフェニル (p-ヒドロキシフェノキシ) ホス  
ホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレ  
ートなど。

【0133】ベンジルビリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート例：N-ベンジルビリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、N-（p-シアノベンジル）ビリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、N-（o-ニトロベンジル）ビリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、N-（p-アセチルベンジル）ビリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、N-（4-シアノ-1-ベンジルビリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート）ポレートなど。

【0134】フェナシルビリジニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート:例: N-フェナシルビリジニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N-(p-シアノフェナシル)ビリジニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N-(o-ニトロフェナシル)ビリジニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N-(p-アセチルフェ



## 31

ナシル) ビリジニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N-(9-アンスロイルメチル)ビリジニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、2-シアノ-1-フェナシルビリジニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなど。

【0135】アリルビリジニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(例：N-アリルビリジニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N-(2-イソプロピル-3,3-ジシアノ-2-アロペニル)ビリジニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N-(2-ベンジル-3,3-ジシアノ-2-アロペニル)ビリジニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなど

【0136】N-アールコキシビリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（例：N-メトキシビリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1-エトキシ-2-メチルビリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N-（2-クロロエトキシ）ビリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなど。

【0137】N-アリアルオキシビリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（例：N-フェノキシビリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N-（9-アンスリルオキシ）ビリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N-（p-トリルオキシ）ビリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなど。

【10138】ベンジルキノリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート（例：N-ベンジルキノリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、N-（p-シアノベンジル）キノリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、N-（o-ニトロベンジル）キノリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、N-（p-アセチルベンジル）キノリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、N-（9-アンズリメチル）キノリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、2-シアノ-1-ベンジルキノリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレートなど。

【0139】フェナシルキノリウムテトラキス(ベン  
 タフルオロフェニル)ボレート:例: N-フェナシルキ  
 ノリウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレ  
 ート、N-(p-シアノフェニル)キノリウムテト  
 ラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレート、N-(o-  
 ニトロフェニル)キノリウムテトラキス(ベンタ  
 フルオロフェニル)ボレート、N-(p-イソプロピル  
 フェニル)キノリウムテトラキス(ベンタフルオ  
 ルフェニル)ボレート、N-(p-メトキシカルボニ  
 ルフェニル)キノリウムテトラキス(ベンタフルオ  
 ルフェニル)ボレート、N-(9-アンスロイルフェニル)キ

## 32

ノリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、2-シアノ-1-フェナシルキノリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなど。

【0140】アリルキノリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートの場合：N-アリルキノリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N-(2-ペンゾイル-3,3-ジシアノ-2-プロポニル)キノリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N-(2-ヘキサシル-3,3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロポニル)キノリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなど。

【0141】N-アールコキシキノリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート例：N-メトキシキノリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、N-イソプロポキシキノリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、1-エチルキノリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、2-メチルキノリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、N-（2-クロロエトキシ）キノリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレートなど。

【10142】N—アリアルオキシシキリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート：例：N—フェノキシキリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、N—（2—ナフтолオキシ）キリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、N—（9—アズリルオキシ）キリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、N—（p—トリフルオロメチルオキシ）キリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、N—（p—ブロモフェノキシ）キリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレートなど。

【10143】ベンジルイソキリニウムテトラタリス（ベンタフルオロフェニル）ポレート の例：N－ベンジルイソキリニウムテトラタリス（ベンタフルオロフェニル）ポレート、N－（p－シアノベンジル）イソキリニウムテトラタリス（ベンタフルオロフェニル）ポレート、N－（o－ニトロベンジル）イソキリニウムテトラタリス（ベンタフルオロフェニル）ポレート、N－（9－シアンスリルメチル）イソキリニウムテトラタリス（ベンタフルオロフェニル）ポレート、1，2－ジベンジルイソキリニウムテトラタリス（ベンタフルオロフェニル）ポレートなど。

【0144】フェナシルイソキノリニウムテトラキス  
(ペンタフルオロフェニル)ボレート の例：N-フェナ  
シルイソキノリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェ  
ニル)ボレート、N-(p-シアノフェニル)イソキノ  
リニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレ  
ート、N-(p-アセチルフェニル)イソキノリニウ  
ムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N-  
(p-メトキシカルボニルフェニル)イソキノリニウ

ウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレート、  
N-（9-アンスロイルメチル）イソキノリウムテトラ  
ラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレートなど。

【0145】アリルイソキノリウムテトラキス（ベン  
タフルオロフェニル）ボレートの例：N-アリルイソキ  
ノリウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレ  
ート、N-（2-イソプロピル-3, 3-ジシアノ-2-  
プロペニル）イソキノリウムテトラキス（ベンタフル  
オロフェニル）ボレート、N-（2-ベンゾイル-  
3, 3-ジシアノ-2-プロペニル）イソキノリウム  
テトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレートなど。

【0146】N-アルコキシイソキノリウムテトラキ  
ス（ベンタフルオロフェニル）ボレートの例：N-メト  
キシイソキノリウムテトラキス（ベンタフルオロフェ  
ニル）ボレート、N-オクタデシルオキシイソキノリ  
ウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレート、  
N-イソプロポキシイソキノリウムテトラキス（ベン  
タフルオロフェニル）ボレートなど。

【0147】N-アリールオキシイソキノリウムテ  
トラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレートの例：N-  
フェノキシイソキノリウムテトラキス（ベンタフルオ  
ロフェニル）ボレート、N-（9-アンスロイルオキシ）  
イソキノリウムテトラキス（ベンタフルオロフェニ  
ル）ボレート、N-（p-トリルオキシ）イソキノリ  
ウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレート、  
N-（p-ヒドロキシフェニル）イソキノリウムテ  
トラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレートなど。

【0148】ベンゾオキサゾリウムテトラキス（ベン  
タフルオロフェニル）ボレートの例：N-ベンジルベン  
ゾオキサゾリウムテトラキス（ベンタフルオロフェニ  
ル）ボレート、N-（p-シアノベンジル）ベンゾオキサ  
ゾリウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレ  
ート、N-フェナシルベンゾオキサゾリウムテトラキ  
ス（ベンタフルオロフェニル）ボレート、N-（p-シア  
ノフェナシル）ベンゾオキサゾリウムテトラキス（ベン  
タフルオロフェニル）ボレート、N-アリールベンゾ  
オキサゾリウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）  
ボレート、N-（2-メチル-3, 3-ジシアノ-2-プロ  
ペニル）ベンゾオキサゾリウムテトラキス（ベンタフル  
オロフェニル）ボレート、N-メトキシベンゾオキサ  
ゾリウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレ  
ート、N-（3-プロモプロポキシ）ベンゾオキサゾリ  
ウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレート、  
N-フェノキシベンゾオキサゾリウムテトラキス（ベン  
タフルオロフェニル）ボレート、N-（1-ナフチルオ  
キシ）ベンゾオキサゾリウムテトラキス（ベンタフル  
オロフェニル）ボレート、2-メルカプト-3-ベンジル  
ベンゾオキサゾリウムテトラキス（ベンタフルオロフェ  
ニル）ボレート、2-メルカプト-3-ベンジルベン  
ゾオキサゾリウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）  
ボレートなど。

レートなど。

【0149】ベンゾチアゾリウムテトラキス（ベン  
タフルオロフェニル）ボレートの例：N-ベンジルベン  
ゾチアゾリウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）  
ボレート、N-（p-シアノベンジル）ベンゾチアゾリ  
ウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレート、  
N-フェナシルベンゾチアゾリウムテトラキス（ベン  
タフルオロフェニル）ボレート、N-（p-シアノフェ  
ナシル）ベンゾチアゾリウムテトラキス（ベンタフル  
オロフェニル）ボレート、N-アリールベンゾチアゾ  
リウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレ  
ート、N-（2-メチル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル）  
ベンゾチアゾリウムテトラキス（ベンタフルオロフェ  
ニル）ボレート、N-メトキシベンゾチアゾリウムテ  
トラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレート、N-（  
2-メチル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル）ベン  
ゾチアゾリウムテトラキス（ベンタフルオロフェニ  
ル）ボレート、N-メトキシベンゾチアゾリウムテ  
トラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレート、N-（  
3-プロモプロポキシ）ベンゾチアゾリウムテトラキ  
ス（ベンタフルオロフェニル）ボレート、N-フェ  
ノキシベンゾチアゾリウムテトラキス（ベンタフル  
オロフェニル）ボレート、N-（1-ナフチルオキシ）  
ベンゾチアゾリウムテトラキス（ベンタフルオロフェ  
ニル）ボレート、2-メルカプト-3-ベンジルベン  
ゾチアゾリウムテトラキス（ベンタフルオロフェニ  
ル）ボレート、2-メルカプト-3-ベンジルベン  
ゾチアゾリウムテトラキス（ベンタフルオロフェニ  
ル）ボレートなど。

【0150】フリルもしくはフェニルヨードニウムテ  
トラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレートの例：ジ  
フリルヨードニウムテトラキス（ベンタフルオロフェ  
ニル）ボレート、ジフェニルヨードニウムテトラキ  
ス（ベンタフルオロフェニル）ボレート、ビス（4, 5-ジ  
メチル-2-フリル）ヨードニウムテトラキス（ベン  
タフルオロフェニル）ボレート、ビス（5, 6-ジメ  
チル-2-フリル）ヨードニウムテトラキス（ベン  
タフルオロフェニル）ボレート、ビス（5-クロロ-2-  
チフェニル）ヨードニウムテトラキス（ベンタフル  
オロフェニル）ボレート、ビス（5-アセチル-2-  
フリル）ヨードニウムテトラキス（ベンタフルオロ  
フェニル）ボレート、ビス（5-（p-メトキシフェ  
ニル）-2-チフェニル）ヨードニウムテトラキス（ベン  
タフルオロフェニル）ボレートなど。

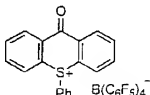
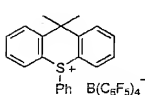
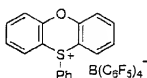
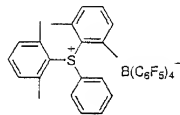
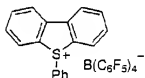
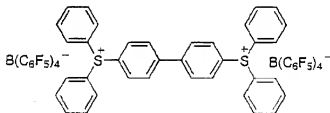
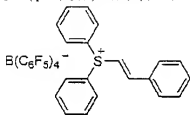
【0151】ジアリールヨードニウムテトラキス（ベン  
タフルオロフェニル）ボレートの例：ジフェニルヨ  
ードニウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボ  
レート、ビス（p-オクタデシルフェニル）ヨードニ  
ウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレ  
ート、ビス（ベンタフルオロフェニル）ボレート、  
ビス（p-オクタデシルオキシフェニル）ヨードニ  
ウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレ  
ート、フェニル（p-オクタデシルオキシフェニル）  
ヨードニウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）  
ボレートなど。

【0152】トリアリールルホニウムテトラキス（ベン  
タフルオロフェニル）ボレートの例：トリフェニル  
ルホニウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボ

35

ート、トリス（p-トリル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリス（2，6-ジメチルフェニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリス（p-シアノフェニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなど。

【0153】トリアリールスルホソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートの例：トリフェニルスルホソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリス（p-トリル）スルホソニウム\*10



【0156】

※ ※【化14】

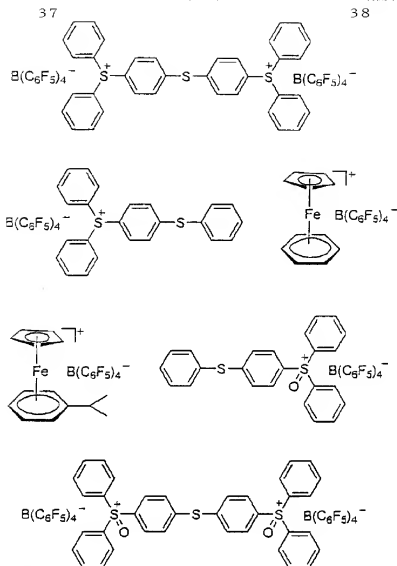
36

\*テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリス（2，6-ジメチルフェニル）スルホソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリス（p-シアノフェニル）スルホソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなど。

【0154】また、下記化学式で示される各オニウムボレート錯体も、好ましい例としてあげられる。

【0155】

【化13】



【0157】本発明の重合開始剤は、エネルギー線、特に光の照射によって、容易に分解して、強い酸を発生するという特徴を有する。ここで発生する酸は、従来知られていた $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ といったアニオンをもつオニウム塩よりも、強い酸であると考えられる。しかも、分解して、酸を発生した後に加熱することにより、酸が残存しないといった特徴を有する。

【0158】また、本発明の重合開始剤であるオニウムボレート錯体は、高い電子受容性を有し、エネルギー線の照射による分解を受けやすいため、重合性組成物とした際に高い感度を与える。これらオニウムボレート錯体の電子受容性は、ポーラログラフィもしくは、サイクリックボルタメトリー等の電気化学的測定法で求められる還元電位で説明できる。なお、本明細書中で述べているオニウムボレート錯体の還元電位は、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・パートA・ポリマー・ケミカル・

\*ミストリー(J. Polym. Sci., A, Polym. Chem.), 第28巻, 3137頁(1990年)や、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー(J. Am. Chem. Soc.), 第106巻, 4121頁(1984年)記載の方法で、容易に測定が可能である。

【0159】さらに、本発明の重合開始剤は、従来知られていた $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ といったアニオンをもつオニウム塩よりも、種々の有機溶媒やポリマー、オリゴマーに対する相溶性、溶解性が極めて高いことがあげられる。

【0160】

【0161】また、本発明の光ファイバー被覆材料は、カルコン誘導体やジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノン等に代表される1,2-ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘

導体、キサンテン誘導体、チオキサンテン誘導体、キサンテン誘導体、チオキサンテン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、メロシアニン誘導体、オキソノール誘導体等のポリメチン色素、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクアリウム誘導体、ホルフィリン誘導体、テトラフェニルホルフィリン誘導体、トリアリルメタン誘導体、テトラベンゾホルフィリン誘導体、テトラピラジノホルフィラジン誘導体、フクロシアニン誘導体、テトラアザピラジニル誘導体、テトラキノキサリノホルフィラジン誘導体、サフトクロシアニン誘導体、サブフクロシアニン誘導体、ビリウム誘導体、チオビリウム誘導体、テトラフィリン誘導体、アズレン誘導体、スチロビラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、金属アレーン錯体、有機ルテニウム錯体といった増感剤を含むことによって、特に可視域の光に対する感度を向上させることができる。

【0162】これら、増感剤の中で特に好ましいものとしては、アントラセン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、キサンテン誘導体、チオキサンテン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、ビリウム誘導体、チオビリウム誘導体、スチロビラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、金属アレーン錯体、有機ルテニウム錯体といった増感剤を含むことによって、特に可視域の光に対する感度を向上させることができる。

【0163】(アントラセン誘導体の具体例)アントラセン、1-アントラセンカルボン酸、2-アントラセンカルボン酸、9-アントラセンカルボン酸、9-アントラルデヒド、9、10-ビス(クロロメチル)アントラセン、9、10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、9-プロモアントラセン、1-クロロ-9、10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、9-クロロメチルアントラセン、9-シアノアントラセン、9、10-ジプロモアントラセン、9、10-ジクロロアントラセン、9、10-ジシアノアントラセン、9、10-ジメチルアントラセン、9、10-ジブチルアントラセン、9、10-ジフェニルアントラセン、9、10-ジ-p-トリルアントラセン、9、10-ビス(p-メトキシフェニル)アントラセン、2-ヒドロキシメチルアントラセン、9-ヒドロキシメチルアントラセン、9-メチルアントラセン、9-フェニルアントラセン、9、10-ジメトキシアントラセン、9、10-ジブトキシアントラセン、9、10-ジフェノキシアントラセン、9、10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸ナトリウム、1,4,9,10-テトラヒドロキシアントラセン、2,2,2-トリフルオロ-1-(9-アンスリル)エタノール、1,8,9-トリヒドロキシアントラセン、1,8-ジメトキシ-9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、9-ビニルアントラセン、

9-アントラセンメタノール、9-アントラセンメタノールのトリメチルシロキシエーテル等。

【0164】(ベンゾフェノン誘導体の具体例)ベンゾフェノン、4,4'-ジメチルベンゾフェノン、4,4'-ジ-tert-ブチルベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ブチルベンゾフェノン、日本化薬(株)社製のカヤキュア- (KAYACURE) BMS等。

【0165】(キサンテン誘導体およびチオキサンテン誘導体の具体例)キサンテン、3,6-ジメトキシキサンテン、3,6-ジメトキシキサンテン、ローズベンガル、エオシジンY、ローダミンB、ローダミン6G、エリスロシン、フルオレセイン、ウラニン、2,4,5,7-テトラオード-3-ヒドロキシ-6-フルオロン、3-ブトキシ-5,7-ジオード-6-フルオロン、9-シアノ-3-ブトキシ-5,7-ジオード-6-フルオロン、2-オクタノイル-4,5,7-トリオード-6-フルオロン、9-シアノ-2-オクタノイル-4,5,7-トリオード-3-ヒドロキシ-6-フルオロン、2-オクタノイル-4,5,7-トリオード-3-ヒドロキシ-6-フルオロン、チオキサンテン、日本化薬(株)社製のカヤキュア- (KAYACURE) BMS、カヤキュア-CPTX、カヤキュア-ITX、カヤキュア-DETX-S、カヤキュア-等。

【0166】(クマリン誘導体およびケトクマリン誘導体の具体例)クマリン、7-メチルクマリン、7-メトキシクマリン、7-ジメチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノクマリン、5,7-ジメトキシクマリン、6,7-ジメトキシクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ジエチルアミノ-4-シアノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-アセチルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-ベンゾイルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-エトキシカルボニルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-(2-ベンゾチアゾリル)クマリン、7-ジエチルアミノ-3-(2-ベンゾオキサゾリル)クマリン、7-ジエチルアミノ-3-(2-ベンゾイミダゾリル)クマリン、7-ジエチルアミノ-3-(2-ベンゾチアゾリル)クマリン、3,3'-カルボニルビス(クマリン)、3,3'-カルボニルビス(7-メチルクマリン)、3,3'-カルボニルビス(7-ブチルクマリン)、3,3'-カルボニルビス(7-tert-ブチルクマリン)、3,3'-カルボニルビス(7-メトキシクマリン)、3,3'-カルボニルビス(7-ブトキシクマリン)、3,3'-カルボ

## 41

ニルビス(7-*tert*-ブトキシマリン)、3, 3'-カルボニルビス(7-ジメチルアミノマリン)、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノマリン)、3, 3'-カルボニルビス(7-ジブチルアミノマリン)、10, 10'-カルボニルビス[1, 1', 7, 7'-テトラメチル-2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1H, 5H, 11H-[1]ベンゾピラノ[6, 7, 8-*b*:1-*b'*]キノリン-11-オン]、さらに、日本感光化学研究所(株)社製のNKX-131 7、NKX-1318、NKX-1767、NKX-1 10 768、NKX-1320、NKX-1769、NKX-1770、NKX-1771等。

[illegible]

## 42

[illegible]



ル、フェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテル、ビスフェノールAジビニルエーテル、テトラプロモビスフェノールAジビニルエーテル、ビスフェノールFジビニルエーテル、フェノキシエチレンビニルエーテル、p-プロモフェノキシエチレンビニルエーテルなどのアリールビニルエーテル類、1,4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、N-メクロロフェニルジエタノールアミンジビニルエーテル、m-フェニレンビス(エチレンジグリコール)ジビニルエーテル等のアラルキルジビニルエーテル類、ウレタンポリビニルエーテル(例えば、ALLIED-SIGNAL社製、VECTOMER 2010)等をおげることができ。

【0176】スピロオルソエステル類としては、1,4,6-トリオキサスピロ(4,4)ノナン、2-メチル-1,4,6-トリオキサスピロ(4,4)ノナン、1,4,6-トリオキサスピロ(4,5)デカンなどが、スピロオルソエステル類としては、1-フェニル-4-エチル-2,6,7-トリオキサスピロ(2,2,2)オクタン、1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2,6,7-トリオキサスピロ(2,2,2)オクタンなどが、スピロオルソカーボナート類としては、1,5,7,11-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、3,9-ジベンジル-1,5,7,11-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカンなどのような環状エーテル類がおげられる。

【0177】環状エーテル類としては、オキセタン、フェニルオキセタンなどのオキセタン類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのテトラヒドロフラン類、テトラヒドロピラン、3-プロピルテトラヒドロピランなどのテトラヒドロピラン類およびトリメチレンオキサイド、s-トリオキサンなどがおげられる。ラクタン類としては、β-プロピオラクタン、γ-ブチラクトン、δ-カプロラクトン、δ-バレロラクトンなどがおげられる。オキサゾリン類としては、オキサゾリン、2-フェニルオキサゾリン、2-デシルオキサゾリンなどがおげられる。

【0178】アジリジン類としては、アジリジン、N-エチルアジリジンなどがおげられる。シクロシロキサン類としては、ヘキサメチルトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、トリフェニルトリメチルシクロトリシロキサンなどがおげられる。ケタール類としては、1,3-ジオキサソラン、1,3-ジオキサン、2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン、2-フェニル-1,3-ジオキサン、2,2-ジメチル-1,3-ジオキサソランなどがおげられる。環状酸無水物類としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸などが、ラクタム類としてはβ-プロピオラクタム、γ-ブチロラクタム、δ-カプロラクタムなどがおげられる。また、アリールジアルデヒド類としては1,2-ベンゼンジカルボキシアリデヒド、1,2-ナフタレンジアル

デヒドなどがおげられる。

【0179】さらに、本発明の光ファイバー被覆材料に使用されるラジカル重合性化合物について説明する。これら、ラジカル重合性化合物を含有させることによって、さらに高い感度を持った光ファイバー被覆材料の構築が可能となる。

【0180】本発明でいう、ラジカル重合性化合物とは、分子中にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも一つ以上を有する化合物を指し、モノマー、オリゴマー、ポリマー等の化学形態を持ち、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸およびそれらの塩、エステル、ウレタン、アミドや無水物、アクリロニトリル、スチレン、さらに種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ポリウレタン等のラジカル重合性化合物がおげられる。

【0181】本発明でいう、ラジカル重合性化合物として、具体的には、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、カルビトールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、エチレンジグリコールジアクリレート、ジエチレンジグリコールジアクリレート、トリエチレンジグリコールジアクリレート、テトラエチレンジグリコールジアクリレート、ポリエチレンジグリコールジアクリレート、ポリプロピレンジグリコールジアクリレート、ペンタエリスリトリルジアクリレート、ペンタエリスリトリルトリアクリレート、ペンタエリスリトリルテトラアクリレート、ジペンタエリスリトリルヘキサアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエシテルアクリレート、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、エポキシアクリレート等のアクリル酸誘導体、メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、エチレンジグリコールジメタクリレート、トリエチレンジグリコールジメタクリレート、ポリエチレンジグリコールジメタクリレート、ポリプロピレンジグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン等のメタクリル酸誘導体、その他、アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリ



メリテート等のアリル化合物の誘導体等があげられ、さらに具体的には、山下晋三編、「架橋剤ハンドブック」、(1981年、大成社)や加藤清視編、「UV・E硬化ハンドブック(原料編)」、(1985年、高分子刊行会)、ラドテック研究会編、「UV・E硬化技術の応用と市場」、7頁、(1989年、シーエムシー)、赤松清編、「新・感光性樹脂の実験技術」、(1987年、シーエムシー)、遠藤利編、「熱硬化性高分子の精密化」、(1986年、シーエムシー)、滝山榮一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、(1988年、日刊工業新聞社)に記載の市販品もしくは業界で公知のラジカル重合性ないし架橋性のモノマー、オリゴマー、ポリマーがあげられる。

【0182】本発明で用いるラジカル重合性化合物として、特に好ましいものとして、ウレタンアクリレート類があげられる。それらウレタンアクリレート類の具体例としては、例えば、東亜合成化学工業(株)社製のアロニックスM-1100、同M-1200、同M-1210、同M-1310、同M-1600、共栄社油脂化学工業(株)社製のウレタンアクリレートAH-600、同AH-600、同AT-600、同UA-101H、同UA-101I、同UA-101T、同UA-306H、同UA-306I、同UA-306T等が好ましく用いられる。

【0183】本発明で使用する重合開始剤の使用量は、光ファイバー被覆材料の0.1重量%~10重量%の範囲が好ましく、特に好ましくは、光ファイバー被覆材料の1重量%~5重量%である。

【0184】尚、本明細書でいう、エネルギー線とは、紫外線や近紫外線、可視光、近赤外線、赤外線等の光の他、電子線をあげることができる。これらの各エネルギー線の定義は久保光五ら著「岩波物理辞典第4版」

(1987年、岩波)によった。したがって、本発明の硬化性組成物は、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、アルゴンイオンレーザ、ヘリウムカドミウムレーザ、ヘリウムネオンレーザ、クリプトイオンレーザ、各種半導体レーザ、YAGレーザ、発光ダイオード、CRT光源、プラズマ光源等の各種光源による光照射により、さらに必要に応じて、光照射後に加熱することにより、本発明の光ファイバー被覆材料は、良好な特性を持った被覆被膜を得ることができる。

【0185】

【作用】本発明の重合開始剤は、エネルギー線の照射によって、分子内で、エネルギー移動もしくは電子移動反応を起こして、極めて効率よく分解することにより、酸およびラジカルを発生するものと考えられる。また、重合開始剤と増感剤を含んだエネルギー線酸発生剤組成物とした場合には、エネルギー線の照射によって、増感

剤から重合開始剤への、エネルギーもしくは電子の移動が起こり、該重合開始剤が分解して、酸およびラジカルを発生するものと考えられる。以上、該重合開始剤が分解して、酸およびラジカルを発生する過程で、酸硬化性化合物あるいはラジカル重合性化合物のいずれかが共存すると、発生した酸およびラジカルによって、酸硬化性化合物あるいはラジカル重合性化合物の重合もしくは硬化が起こると考えられる。

【0186】したがって、本発明の重合開始剤を含む光ファイバー被覆材料は、エネルギー線の照射により短時間硬化し、良好な特性を持った被覆被膜を与えるのである。

【0187】

【実施例】以下、実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例のものに、なんら限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、例中、部とは重量部を示す。

【0188】実施例1

重合開始剤として、ジフェニル(9-アンスリルメチル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(3部、ラジカル重合性化合物として、東亜合成化学工業(株)社製のアロニックスM-1100を40部、共栄社油脂化学工業(株)社製のウレタンアクリレートUA-306Hを20部およびテトラヒドロフルフルアクリレート10部を混合して、本発明の光ファイバー被覆材料を得た。次いで、この光ファイバー被覆材料中に、芯材(石英製ロッド、直径1mmφ)を含浸させ、毎秒50cmの速度で、芯材端部より芯材を引き上げながら、500W高圧水銀灯を照射した。このようにして得られた光ファイバーの被膜は、歪みがなく、完全に硬化していた。

【0189】実施例2

重合開始剤として、ジフェニルヨードニウムスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(3部、増感剤として、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)を0.5部、ラジカル重合性化合物として、ジペンタエリトリールヘキサアクリレート70部、共栄社油脂化学工業(株)社製のウレタンアクリレートUA-306Hを20部およびイソボルニルアクリレート10部を混合して、本発明の光ファイバー被覆材料を得た。次いで、この光ファイバー被覆材料中に、芯材(石英製ロッド、直径1mmφ)を含浸させ、毎秒50cmの速度で、芯材端部より芯材を引き上げながら、500Wキセノン灯を照射した。このようにして得られた光ファイバーの被膜は、歪みがなく、完全に硬化していた。

【0190】実施例3

重合開始剤として、ジフェニル(9-アンスリルメチル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(3部、酸硬化性化合物として、E.R.L-

4221 (ユニオン・カーバイド社製) 100部を混合して、本発明の光ファイバー被覆材料を得た。次いで、この光ファイバー被覆材料中に、芯材(石英製ロッド、直径1mmφ)を含浸させ、毎秒50cmの速度で、芯材端部より芯材を引き上げながら、500Wメタルハイドランプを照射した。このようにして得られた光ファイバーの被膜は、歪みがなく、完全に硬化していた。

#### 【0191】実施例4

重合開始剤として、ジメチルフェニルホルムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートと3部、増感剤として、9, 10-ビス(フェニルエチニル)アントラセンを0.5部、酸硬化性化合物として、ERL-4221 (ユニオン・カーバイド社製) 100部を混合して、本発明の光ファイバー被覆材料を得た。次いで、この光ファイバー被覆材料中に、芯材(石英製ロッド、直径1mmφ)を含浸させ、毎秒30cmの速度で、芯材端部より芯材を引き上げながら、500Wメタルハイドランプを照射した。このようにして得られた光ファイバーの被膜は、歪みがなく、完全に硬化していた。

#### 【0192】実施例5

重合開始剤として、ジフェニル(9-アンソリルメチル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートと3部、ラジカル重合性化合物として、ペンタエリスリトリルアクリレート10部、共栄油脂化学工業(株)社製のウレタンアクリレートUA-306Hを30部およびテトラヒドロフルリルアクリレート10部、酸硬化性化合物として、ERL-4221 (ユニオン・カーバイド社製) 40部を混合して、本発明の光ファイバー被覆材料を得た。次いで、この光ファイ

バー被覆材料中に、芯材(石英製ロッド、直径1mmφ)を含浸させ、毎秒50cmの速度で、芯材端部より芯材を引き上げながら、500WDeepUVランプを照射した。このようにして得られた光ファイバーの被膜は、歪みがなく、完全に硬化していた。

#### 【0193】実施例6

重合開始剤として、ジメチルフェニルホルムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート3部、増感剤として、1-メトキシ-9, 10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン0.3部および3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)0.2部、ラジカル重合性化合物として、テトラメチロールプロパントリアクリレート30部、共栄油脂化学工業(株)社製のウレタンアクリレートUA-306Hを20部およびテトラヒドロフルリルアクリレート10部、酸硬化性化合物として、ERL-4221 (ユニオン・カーバイド社製) 100部、熱重合禁止剤としてp-メトキシフェノール0.05部を混合して、本発明の光ファイバー被覆材料を得た。次いで、この光ファイバー被覆材料中に、芯材(石英製ロッド、直径1mmφ)を含浸させ、毎秒100cmの速度で、芯材端部より芯材を引き上げながら、500Wメタルハイドランプを照射した。このようにして得られた光ファイバーの被膜は、歪みがなく、完全に硬化していた。

#### 【0194】

##### 【発明の効果】

本発明の光ファイバー被覆材料は、その硬化速度が極めて速いため、光ファイバーの溶融紡糸速度を早めることが可能となり、光ファイバーの生産性を向上することができる。

PAT-NO: JP410158039A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10158039 A  
TITLE: OPTICAL FIBER COATING MATERIAL  
PUBN-DATE: June 16, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
TOBA, YASUMASA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYO INK MFG CO LTD	N/A

APPL-NO: JP08313298

APPL-DATE: November 25, 1996

INT-CL (IPC): C03C025/02, C09D007/00 , G02B006/44

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve energy beam sensitivity and to attain hardening in a short time by irradiation with energy beams by incorporating a polymn. initiator made of an onium borate complex consisting of an onium cation and a specified borate anion and an acid curable compd.

SOLUTION: A polymn. initiator is made of an onium borate complex consisting of an onium cation such as iodonium, sulfonium, sulfoxonium, selenonium, phosphonium, ammonium or metallic arene and a borate anion represented by the formula  $[BY<SB>m</SB>Z<SB>n</SB>]$  [where Y is F or Cl, Z is phenyl substd. by two or more electron withdrawing groups selected from among F, cyano, nitro and trifluoromethyl, (m) is 0-3, (n) is 1-4 and m+n=4] and 0.1-10wt.% of the

polymn. initiator is mixed with an acid curable compd. convertible into a high molecular material by polymn. or crosslinking reaction under energy beams, e.g. an epoxy compd. or vinyl ether.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO